

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-197640

(43)Date of publication of application : 29.08.1991

(51)Int.Cl.

C22C 27/02

C22C 1/00

C22C 1/02

C23C 14/34

(21)Application number : 01-334805

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 26.12.1989

(72)Inventor : OBATA MINORU

KOBANAWA YOSHIKO

(54) HIGH PURITY TANTALUM MATERIAL AND ITS PRODUCTION AND TANTALUM TARGET USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high purity Ta material usable for semiconductor device by melting Ta refined by an iodide decomposition method in high vacuum.

CONSTITUTION: Ta is refined by an iodide decomposition method. This Ta is melted in high vacuum of  $\leq 5 \times 10^{-5}$  mbar, by which a high purity Ta material in which oxygen content is regulated to  $\leq 50$  ppm and also the contents of Fe, Ni, and Cr are regulated to  $\leq 0.05$  ppm, respectively, is obtained. If the Ta refined by an iodide decomposition method is further refined by an electron beam melting method, a high purity Ta ingot minimal in contamination with oxygen and nitrogen can be prepared. By using this Ta material, a Ta target of arbitrary shape can be produced.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(A)10300650139



A

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-197640

⑫ Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月29日

C 22 C 27/02  
1/00  
1/02  
C 23 C 14/34

1 0 3

J  
H

7371-4K  
7727-4K  
7727-4K  
9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲット

⑮ 特 願 平1-334805

⑯ 出 願 平1(1989)12月26日

⑰ 発 明 者 小 畑 聡 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内  
⑱ 発 明 者 小 崎 佳 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内  
⑲ 出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 則近 憲佑 外1名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

高純度タンタル材とその製造方法及び  
それを用いたタンタルターゲット

## 2. 特許請求の範囲

(1) 酸素含有量が50ppm以下、鉄、ニッケル、  
クロムの各元素の含有量が0.05ppm以下であるこ  
とを特徴とする高純度タンタル材。

(2) 還元剤分解法により精製したタンタル  
を $5 \times 10^{-4}$ atm以下の真空中で焼成することを特  
徴とする請求項1記載の高純度タンタル材の製造  
方法。

(3) 電子ビーム融解法により精製することを  
特徴とする請求項2記載の高純度タンタル材の製  
造方法。

(4) 請求項1記載の高純度タンタル材を用い  
てなることを特徴とするタンタルターゲット。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置に使用される高純度タ  
ンタルとその製造方法及びそれを用いたスパッタ  
ターゲットに関する。

(従来の技術)

現在、VLSIの各種キャパシタ材料として、  
SiO<sub>2</sub>に代わり酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 薄膜が検討さ  
れている。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はSiO<sub>2</sub>に比べ約6倍の比誘電率  
を持つので、キャパシタ面積を小さくすることが  
できる。しかしTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はSiO<sub>2</sub>に比べリーク電流が  
大きい、あるいは帰還化したときに実効的な比誘  
電率が下がってしまう、等の理由から、これまで  
使われなかった。このTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜は反応性スパッ  
タリング法、CVD法などにより成膜されるが、  
反応性スパッタリングの場合には、タンタルター  
ゲットを用いてアルゴン、酸素混合気体中スパッ  
タリングを行ない成膜される。

一方VLSIの電極材料として、Mo、Wなどの  
高融点金属シリサイドが使われてきているが、次  
期の電極材料としてTaシリサイドが検討されてき  
ている。Taシリサイド膜を形成するには、いくつ

特開平3-107640 (2)

かの方法があるが、多結晶シリコン上にTa膜をつけ、その後シリコンとTaを反応させ自己整合的にTaシサイドを形成する際には、適Taターゲットが使われる。

一般にVLSIに用いられる金属材料中の次のような不純物は素子に悪影響を及ぼすので、高純度であることが要求される。

- a. Na, K等のアルカリ金属(界面特性の劣化)
- b. U, Th等の放射性元素(ソフトエラー)
- c. Fe, Cr等の重金属(界面接合のトラブル)

ところで、現在工業的に製造されているタンタルターゲットは、電解法などにより精製したタンタルを溶解してタンタルインゴットとし、それをターゲットに加工している。しかしながら、上述の元素を多量に含有しているためLSI用としては使用できない。これらの元素は微量量でも素子の特性に悪影響を及ぼすので、さらにタンタルを高純度化し、これを用いたタンタルターゲットを高純度化させる必要があった。

(発明が解決しようとする課題)

ってきている。このようなことを背景に、次期電機材料は、電気抵抗が低いことが求められる。ところで、高純度金属シリサイド膜中の酸素は、電気抵抗を増加させる。特に近年、成膜プロセス中の汚染が非常に少なくなり、ターゲット中の不純物がそのまゝ膜中の不純物濃度に反映するようになってきている。そこで我々は、Taターゲット中の酸素濃度と反応性Taシリサイド膜の比抵抗の関係を詳細に調べた。

まず多結晶シリコン上に0.1μmのTaターゲット膜を成膜し1000℃でランプアニールしTaシリサイド膜を形成した。Taターゲットの酸素濃度は、それぞれ30ppm, 50ppm, 100ppm, 250ppm, 400ppmである。他の不純物は、ほぼ同等の濃度である。このようにして成膜したTaシリサイド膜の比抵抗と酸素濃度の関係を示したのが、第1図である。この結果から明らかなように酸素を100ppm以上含むと比抵抗が酸素濃度の増加とともに高くなる。このように、反応性Taシリサイド膜の比抵抗を低く抑えるには、Taターゲット中の酸素濃度は、50

従来の技術で製造したタンタルは不純物濃度が高く、LSI用材料として使用できない。そこで、本発明では半導体装置に使用可能な高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲットを提供することを目的とする。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、酸素含有量が50ppm以下、鉄、ニッケル、クロムの各元素の含有量が0.05ppm以下であることを特徴とする高純度タンタル材及びこれを用いたタンタルターゲットである。

さらに本発明は、この高純度タンタル材の製造方法であって、ヨウ化物分解法により精製したタンタルを $5 \times 10^{-4}$ mm以下真空中で精製することを特徴とする高純度タンタル材の製造方法である。

(作用)

LSIの集積度の上昇、素子の微細化に対応して、電気抵抗の増大による信号遅延が問題にな

ppm以下でなければならない。

一方SiO<sub>2</sub>に代わる蓄積キャパシタ材料としてTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いる場合、最も大きい問題は、リーク電流が大きい点である。最近リーク電流がターゲット中の不純物濃度と関連のあることがわかってきた。特に酸素が非常に少なくなった場合に、微量不純物の影響が顕著になってくる。そこでリーク電流に与える重金属不純物の影響について調べるため、製造プロセスの異なる3種類のターゲットを用いて反応性スパッタによりTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜を作製した。それぞれの鉄、ニッケル、クロムの濃度を第1表に示す。

第1表

	Fe	Ni	Cr	Al	Na	K
ターゲットA	<0.05	<0.05	0.05	<0.1	<0.01	0.01
ターゲットB	0.2	0.1	0.2	<0.1	<0.01	0.01
ターゲットC	10	5	15	<0.1	<0.01	0.01

この第1表に示した以外の元素の濃度はA, B,

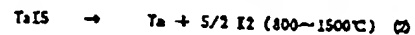
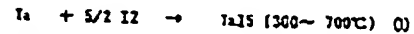
特開平3-197640 (3)

C 共にほぼ同等である。またその厚さは、すべて約15 $\mu$ mとした。このそれぞれの膜の境界とリーク電流密度の関係を第2図に示す。従、ニッケル、クロムの濃度が最も低いターゲットAを用いて成膜したTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、ターゲットB、Cを用いたものに比べてリーク電流が極めて低く高真空元素の蒸着が、リーク電流を抑えるのに有効であり、それぞれの濃度を0.35ppm以下とする必要がある。

このようにVLSI用のタンタルターゲットは、ナトリウム、カリウムおよびウラン、トリウムの含量も重要であるが、蒸着、高真空元素の濃度も低くしなければならない。こうした仕様を満たす高純度ターゲットは以下のようなプロセスにより製造することができる。

上述のような高純度タンタルターゲットは、ヨウ化物分解法と電子ビーム溶解を組み合わせたことにより製造した高純度タンタル材より得ることができる。このヨウ化物分解法は化学製造法の一環であり、タンタルをはじめチタン、ジルコニウム、ハフニウム等の活性金属の精製に使用される

方法である。荷電は次式(II)、(III)の反応を有して行われる。



すなわち、タンタルはヨウ素と300～700℃の温度でTaI<sub>5</sub>を生成する(II式)。さらにTaI<sub>5</sub>は800～1500℃の高温で前記の式に示すようにタンタルとヨウ素に分解する性質を有する。第3図は、このヨウ化物分解法による高純度タンタルの製造装置の一例である装置中の1は、原料のタンタルとヨウ素を収容する反応容器である。2はフィラメントであり、7a、7bの接点子を介して電極6に接続され、通電加熱により800～1500℃の温度に加熱される。反応容器全体は真空槽3の中に入れられ、300～700℃に保持される。この温度範囲においては、前述のように(II式)の反応によって、タンタルとヨウ素が反応してTaI<sub>5</sub>を生成する。TaI<sub>5</sub>はフィラメント上での式に従いヨウ素とタンタルに分解し、フィラメント上にタンタルが析出し、ヨ

トに仕上げる。

(実施例)

第3図に示すハステロイ製の反応容器内に原料として市販のタンタルとヨウ素を入れ、約550℃に加熱した真空槽の中にいれた。直径2.0mmのタンタル製フィラメントを直流通電加熱により約1000℃に加熱しフィラメント上にタンタルを析出させた。105時間後フィラメントが直径25mmまで成長した。このようにして製造した高純度タンタルを1 $\times 10^{-4}$ atmの真空中で電子ビーム溶解を行いさらに精製した。その後磨削、機械加工によりターゲットに仕上げた。原料、ヨウ化物分解法、電子ビーム溶解後の分析値を第2表に示す。

(以下余白)

ウ素は再び原料のタンタルと反応してタンタルをフィラメント上に運ぶ。この際に、原料のタンタル中の不純物はタンタルよりヨウ素との反応性が低いため原料中に残存し、製造時には純粋なタンタルのみがフィラメント上に運ばれる。ヨウ化物分解法による高純度タンタルは、このような原理で精製が行われる。各種金属ヨウ化物の蒸気圧は温度に大きく依存し、タンタルヨウ化物の生成温度(300～700℃)においてはNa、K、U、Th、Fe、Crのヨウ化物の蒸気圧は非常に低くこれより精製効果が高くなる。

一方、電子ビーム溶解法は、蒸気圧の差を利用して不純物を分離する方法である。特に蒸気圧の高いナトリウム、カリウムなどは精製効果が高い。前述したヨウ化物分解法で精製されたチタンは、電子ビーム溶解によりさらに精製される。溶解は、5 $\times 10^{-4}$ atm以下の高真空中で行われるため酸腐や窒素による汚染も少なく高純度のタンタルインゴットを作ることができる。このインゴットを鍛造、機械加工により任意の形状のターゲット

特開平3-197640 (4)

(ppm)

Ta	0.05	<0.001	<0.001
V	0.05	<0.001	<0.001
K	3	<0.1	<0.1
Al	3	<0.1	<0.1
O	70	40	30
N	300	20	10
Si	10	30	<10
Ca	20	1	0.05
Mg	20	2	<0.05
Fe	40	1	<0.05
	反応層	ヨウ化物分解法 +電子ビーム照射法	ヨウ化物分解法 +電子ビーム照射法

この表に示されているように、ヨウ化物分解法と電子ビーム照射とを組合わせることにより、各々の元素の含有量を大幅に低減することができる。

次いでこのターゲットを用いて多結晶シリコン上に0.1μmのTa薄膜をスパッタリング法により成膜し1000℃でランプアニールしTaシリサイド膜を作製した。4端子法により膜の比抵抗を測定したところ35.2mΩの値であった。

また、上述のターゲットを用いて反応性スパッタによりTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を成膜し、電界をかけてその時のリーク電流を測定したところ、2.5Vの時に1×10<sup>-8</sup>A/cm<sup>2</sup>のリーク電流密度であった。

【発明の効果】

本発明によれば、ヨウ化物分解法によりタンタルを電子ビーム照射することにより、従来よりさらに高純度のタンタル材を製造することができ、これより高純度のタンタルターゲットが得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は反応性Taシリサイド膜比抵抗とTaターゲット中の酸素濃度の関係を示す特性図、第2

図はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜のリーク電流の電界密度依存性を示す特性図、第3図は従来のヨウ化物分解法の製造装置の概略図である。

- 1…反応容器、 2…フィラメント  
3…区画板、 4…タンタル  
5…ヨウ素、 6…電極  
7a、7b…接線子

代理人 井原士 関 近 運 佑  
内 容 山 元 之

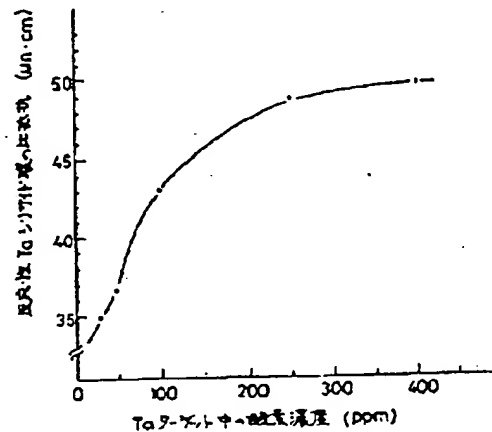
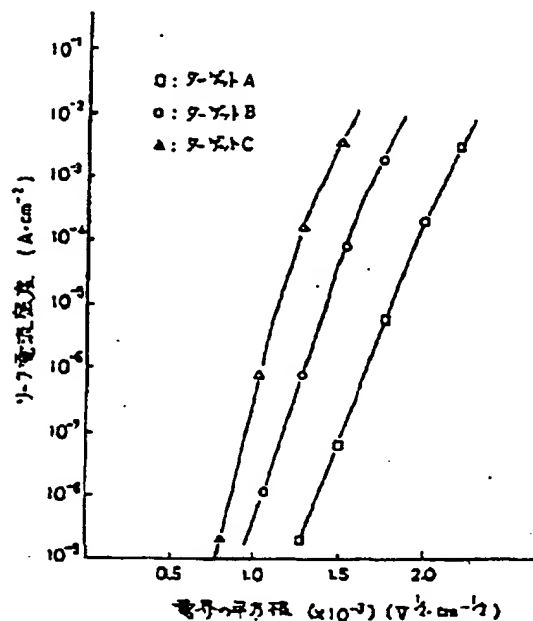
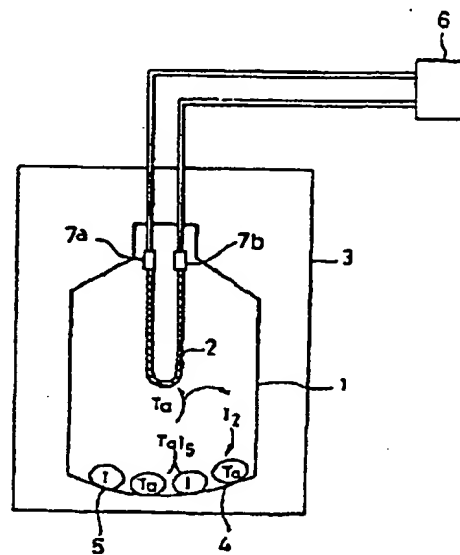


図 1

特開平3-197610(6)



第 2 図



第 3 図